

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑪ DE 30 03 894 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 08 F 8/48

⑳ Aktenzeichen: P 30 03 894.9
㉔ Anmeldetag: 2. 80
㉕ Offenlegungstag: 13. 8. 81

㉑ Anmelder:
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑥ Zusatz zu: P 29 24 598.5

㉒ Erfinder:
Kampf, Wolfgang, Dr., 4358 Haltern, DE

㉓ Verfahren zur Isomerisierung von isolierten zu konjugierten Doppelbindungen in Homo- und/oder Copolymeren von 1,3-Dienen

DE 30 03 894 A 1

DE 30 03 894 A 1

Patentansprüche:

1. Weiterbildung des Verfahrens zur Isomerisierung von
isolierten zu konjugierten Doppelbindungen in Homo-
und/oder Copolymeren von 1,3-Dienen mit Hilfe eines
Isomerisierungskatalysators und gegebenenfalls in Ge-
genwart eines Lösemittels nach Patent (Pa-
tentanmeldung P 29 24 598.5),
dadurch gekennzeichnet,
daß man bei der Verwendung eines Alkalialkoholats als
Isomerisierungskatalysator zusätzlich eine stark po-
lare aprotische Verbindung einsetzt und die Isomeri-
sierung bei Temperaturen von 0 bis 150 °C durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als stark polare aprotische Verbindung Di-
methylsulfoxid, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolid-
on einsetzt.

fz

130033/0087

BAD ORIGINAL

Verfahren zur Isomerisierung von isolierten zu konjugierten Doppelbindungen in Homo- und/oder C polymeren von 1,3-Dienen

- Gegenstand des Verfahrens nach Patent (Patentanmeldung P 29 24 598.5) ist die Isomerisierung von isolierten zu konjugierten Doppelbindungen in Homo- und/oder Copolymeren von 1,3-Dienen mit Hilfe eines Alkalialkoholats als Isomerisierungskatalysator, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösemittels. Die Isomerisierung wird dabei in dem Temperaturbereich von +50 bis +250 °C durchgeführt.
- 5
- 10 Aufgabe der Erfindung war es, dieses bereits vorgeschlagene Verfahren dahingehend zu verbessern, daß die Isomerisierung unter schonenderen Temperaturbedingungen durchgeführt werden kann.
- 15 Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß zusätzlich zu dem Alkalialkoholat eine stark polare aprotische Verbindung eingesetzt wird.
- 20 Durch diese Maßnahme ist es möglich, die Isomerisierung bei Temperaturen von 0 bis +150 °C, vorzugsweise +20 bis +100 °C, durchzuführen, d. h. gegenüber dem bloßen Einsatz eines Alkalialkoholats kann die Reaktionstemperatur bei konstanter Katalysatorkonzentration und gleichbleibendem Isomerisierungsgrad überraschenderweise um bis zu 100 °C gesenkt werden.
- 25
- 30 Als Alkalialkoholate können beim erfindungsgemäßen Verfahren wieder die Alkaliverbindungen aller ein- und mehrwertigen primären, sekundären und tertiären Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Natrium- und Kaliumalkoholate einwertiger (cyclo)-aliphatischer Alkohol mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatomen.

130033/0087

Typische einsetzbar Alkoholat sind z. B. Natrium- und Kaliumisopropylat, Natrium- und Kalium-tert.-butylat, Natrium- und Kalium-2-ethyl-hexylat.

5 Alle den Alkoholaten zugrundeliegenden Alkohole können neben der Alkoholfunktion noch andere funktionelle Gruppen, wie z. B. Ether- oder Aminfunktion, tragen. Bi- oder mehrfunktionelle Alkohole sind beispielsweise gegebenenfalls einseitig veretherte Polyethylenglykole.

10 Geeignete stark polare aprotonische Verbindungen sind z. B. Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Ethylenglykoldiethylether, Tetramethylharnstoff, Tetramethylsulfon, N-Methylpyrrolidon, Isophoron, Acetophenon und Ethylencarbonat. Bevorzugt sind Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

15 Das Alkalialkoholat wird im allgemeinen dem zu isomerisierenden Polymeren in einer Menge von 0,1 bis 10 Gramm, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gramm, die stark polare aprotonische Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 20 Gramm, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gramm, pro 100 Gramm Polymer zugesetzt.

20 Das zu isomerisierende Polymere kann sowohl mit als auch ohne Lösemittel eingesetzt werden. Der Einsatz eines Lösemittels ist dann angebracht bzw. erforderlich, wenn die Viskosität des Polymeren so hoch ist, daß die homogene Verteilung der Katalysatorkomponenten nicht gewährleistet ist.

25 Als Lösemittel, die frei von störenden Verunreinigungen, wie z. B. Wasser, sein sollen, kommen z. B. aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe infrage. Typische Vertreter dieser Gruppen sind Hexan, Octan, Cyclohexan, Benzol, Toluol und

130033/0087

Xylol.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen wieder so vor, daß man das zu isomerisierende Polymer, gegebenenfalls gelöst in einem Lösemittel, mit dem Alkoholat und der stark polaren aprotonischen Verbindung vorlegt und auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die erforderliche Reaktionszeit richtet sich nach Art und Menge des Katalysators, nach dem zu isomerisierenden Polymeren und nach der Temperatur. Die optimale Reaktionszeit läßt sich durch einige orientierende Versuche leicht ermitteln. Die Reaktion wird durch Zugabe einer H-aciden Verbindung, wie z. B. Methanol, beendet. Bis zu diesem Verfahrensschritt werden alle Operationen, besonders bei höheren Temperaturen, unter Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Argon, durchgeführt. Anschließend wird der Katalysator durch wäßrige Wäsche und/oder eine adsorptive Behandlung, z. B. mit Bleicherde, weitestgehend entfernt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren isomerisierten Homo- und/oder Copolymeren von 1,3-Dienen, vorzugsweise Polybutadiene mit Molekulargewichten (\bar{M}_n) von 500 bis 20 000, die bevorzugt zur Herstellung von Überzugsmitteln Verwendung finden, haben bis zu 70 %, bezogen auf die Gesamtzahl der Doppelbindungen, konjugierte Dienstrukturen. Daneben treten auch in geringem Maße konjugierte Tri- und Tetraen-Strukturen auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

150 g eines Polybutadienöls A (\bar{M}_n 1 600; Doppelbindung n: cis-1,4 75 %, trans-1,4 24 %, 1,2 1 %) wurden zusammen mit 15 g N-Methylpyrrolidon und 6 g Kalium-

130033/0087

BAD ORIGINAL

- 4 -
- 5 -

tert.-butylat in einen zuvor ausgeheizt n und mehrfach mit Argon gespülten 500 ml-Rührkolben gegeben. Der Konjuengehalt des Ausgangsöls lag $< 0,5 \%$. Der zunächst helle Kolbeninhalt verfärbte sich beim Erwärmen auf 80°C unter Rühren nach Schwarz-Blau. Dabei war das zu isomerisierende Öl durch Argon geschützt. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen und jeweils 1 Stunde bei 140°C im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Anteilen befreit. Eine Aufarbeitung kann durch Filtrations- oder adsorptive Methoden erfolgen. Der Gehalt an konjugierten Diolefinen, berechnet als Gewichtsprozent C_8H_{14} durch UV-Spektroskopie, betrug nach 5 Stunden $12,4 \%$. Konjugierte Triolefine, berechnet als Gewichtsprozent C_8H_{12} , waren zu $1,8 \%$, konjugierte Tetraolefine, berechnet als Gewichtsprozent C_8H_{10} , zu $0,23 \%$ enthalten. Die Viskosität war geringfügig von 800 mPas auf 1 350 mPas (gemessen bei 20°C) angestiegen, die relative Verteilung der Mikrostruktur konstant geblieben.

Beispiele 2 bis 18 und Vergleichsbeispiele A bis E

Bei analoger Verfahrensweise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Versuche unter veränderten Reaktionsbedingungen und mit anderen stark polaren aprotischen Zusätzen durchgeführt. Die Abkürzungen bedeuten:

KTBO = Kalium-tert.-butylat
DMSO = Dimethylsulfoxid
DMF = Dimethylformamid
NMP = N-Methylpyrrolidon
B = Polybutadienöl mit folgenden Kenndaten:
 \bar{M}_n 3 000; Doppelbindungen: cis-1,4 80 %, trans-1,4 19 %, 1,2 1 %

130033/0087

Tabelle 1

Bsp. Nr.	KRBO [%]	Polybuta- dienöl	Zusatz	Lösungsmittel	Tempe- ratur [°C]	Zeit [h]	konjugierte Diolefine [%]
			Art Menge [g/100 g]	Art Menge [g/100 g]			
2	4	A	NMP 10	-	50	3	10,5
3	1	A	DMSO 0,5	Toluol	80	3	18,3
4	1	A	DMSO 1,0	Toluol	80	3	19,3
5	1	A	DMSO 3,0	Toluol	80	5	19,5
6	1	A	DMSO 5,0	Toluol	80	5	21,5
7	1	A	DMSO 10,0	Toluol	80	5	25,0
8	1	A	DMSO 20,0	Toluol	80	0,5	8,5
9	1	A	DMSO 5,0	Toluol	50	5	12,5
10	1	A	DMSO 5,0	Toluol	20	1	8,6
11	2	A	DMSO 20	Toluol	80	0,5	14,3
12	5	A	DMSO 20	Toluol	80	1,0	17,2
13	1	B	DMSO 5,0	Toluol	80	3	17,2
14	1	B	DMSO 5,0	p-Xylol	120	5	26,8
15	1	A	DMF 0,5	Toluol	80	5	11,8
16	1	A	DMF 3,0	Toluol	80	5	14,7
17	1	A	DMF 5,0	Toluol	80	3	15,2
18	1	A	DMF 10,0	Toluol	80	3	16,5

5

10

15

20

130033/0087

Tabelle 2

Vergleichsbeispiele (ohne Zusatz der stark polaren aprotischen Verbindungen)

Nr.	KTBO [%]	Polybuta- dienöl	Lösungsmittel Art	Menge [g/100 g]	Tempe- ratur [°C]	Zeit [h]	konjugierte Diolfine [%]
A	1	A	Toluol	100	80	5	7,2
B	1	A	i-Octan	100	100	5	13,0
C	1	A	p-Xylol	100	138	5	19,6
D	1	B	Toluol	100	80	1	7,8
E	2	B	Toluol	100	80	5	17,0

Demnach kann der gleiche Konjugationsgrad ohne Zusatz der stark polaren aprotischen V r-
bindung erreicht werden, wenn man die Temperatur um etwa 50 °C erhöht und/oder höher Ka-
talsatorkonzentrationen verwendet.

fz